

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213377

(P2003-213377A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
38/58		38/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-8748 (P2002-8748)

(22) 出願日 平成14年1月17日 (2002.1.17)

(71) 出願人 000001258

J F E スチール株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(72) 発明者 宮崎 淳

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製

鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 高尾 研治

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製

鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100099531

弁理士 小林 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温強度に優れ、室温で軟質なCr含有鋼

(57) 【要約】

【課題】 高温強度に優れ、かつ室温で軟質なCr含有鋼を提供する。

【解決手段】 質量%で、C : 0.02%以下、Si : 2%以下、Mn : 2%以下、P : 0.06%以下、S : 0.02%以下、Al : 0.1 %以下、Ni : 1%以下、Cr : 6%を超え40%以下、N : 0.02%以下、Mo : 1.0 %を超え3%以下、W : 1.0 %を超え5%以下、[Mo] + [W] : 3.0 %を超え8%以下、B : 0.0001%以上0.01%以下を含有し、かつ、(Ti、V、Zr) のうちから選ばれる1種または2種以上を、Ti : 1%以下、V : 1%以下、Zr : 0.5 %以下含有し、そのうえ、 $5 \times ([C] + [N]) \leq [Ti] + [V] + [Zr] \leq 1$ を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるCr含有鋼。

【特許請求の範囲】

C : 0.02%以下、
Mn : 2%以下、
S : 0.02%以下、
Ni : 1%以下、
N : 0.02%以下、
W : 1.0 % 超え 5%以下、

B : 0.0001%以上0.01%以下を含有し、かつ、(Ti、V、Zr)のうちから選ばれる1種または2種以上を、 $Ti : 1\%以下、V : 1\%以下、Zr : 0.5\%以下$ を含有し、 $5 \times ([C] + [N]) \leq [Ti] + [V] + [Zr] \leq 1$ を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるCr含有鋼。

【請求項2】 請求項1において、さらに、質量%でCu : 1%以下を含有してなるCr含有鋼。

【請求項3】 請求項1、2において、さらに質量%で、

Ca : 0.01%以下を含有してなるCr含有鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車排気管や触媒外筒材等の高温部材として用いられ、比較的安価なCr含有鋼に関するものである。さらに詳しくは、該Cr含有鋼の使用環境である高温においては十分な強度を有し、且つ、該Cr含有鋼が加工される常温付近では軟質で加工性に優れたCr含有鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車の燃費向上、高出力化の観点から、排気ガス温度は、近い将来、900℃付近まで上昇することが考えられ、自動車排気管や触媒外筒材等の高温部材に用いることが出来、かつ、比較的安価なCr含有鋼の開発が待たれている。なお、一般にフェライト系ステンレス鋼と称される鋼はCr含有鋼の一種である。

【0003】従来知られている、自動車排気管や触媒外筒材等の高温部材に用いるCr含有鋼としては、高温強度を向上させるためにNbを積極的に添加したSUS430LXがある。しかしながら、Nbは炭窒化物を形成して室温における降伏強度(YS)を高めるので、加工性を確保しながら高温強度を付与するためには、製造工程条件を厳しく管理する必要がある。さらに、Cr量も比較的多く16質量%以上と高めであり、経済的に不利である。

【0004】このような問題に対して、特開平6-136488号公報は、SUS444の成分を基に、Nbを添加せずにMoおよびWの複合添加により高温強度を補ったCr含有鋼を開示している。しかしながら、特開平6-136488号公報に開示されたCr含有鋼は、室温で硬質であり、室温での伸びが劣るうえに、自動車の排気管、マフラー、燃料電池関連部材等に加工することが困難で、成形性に問題があった。さらに加工作業を行うと金型の消耗が激しいという成形加工性にも問題があった。

【請求項1】 質量%で、

Si : 2%以下、
P : 0.06%以下、
Al : 0.1 %以下、
Cr : 6%を超え40%以下、
Mo : 1.0 % 超え 3%以下、
[Mo] + [W] : 3.0 % 超え 8%以下、

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した問題に鑑み、高温強度に優れ、かつ室温で加工性の高い、すなわち軟質なCr含有鋼を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のCr含有鋼は、質量%で、C : 0.02%以下、Si : 2%以下、Mn : 2%以下、P : 0.06%以下、S : 0.02%以下、Al : 0.1 %以下、Ni : 1%以下、Cr : 6%を超え40%以下、N : 0.02%以下、Mo : 1.0 % 超え 3%以下、W : 1.0 % 超え 5%以下、[Mo] + [W] : 3.0 % 超え 8%以下、B : 0.0001%以上0.01%以下を含有し、かつ、(Ti、V、Zr)のうちから選ばれる1種または2種以上を、 $Ti : 1\%以下、V : 1\%以下、Zr : 0.5\%以下$ を含有し、 $5 \times ([C] + [N]) \leq [Ti] + [V] + [Zr] \leq 1$ を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるCr含有鋼である。このCr含有鋼は、さらに、質量%でCu : 1%以下を含有し、あるいはさらに質量%でCa : 0.01%以下を含有してなるようにしてもよい。

【0007】ここで[Mo]、[W]、[C]、[N]、[Ti]、[V]、および[Zr]は各元素の含有量(質量%)を指す。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、この発明の作用について述べる。最初にこの発明に至った経緯を実験結果に基づいて説明する。本発明者らは室温での軟質化を考え、Nb添加しないCr含有鋼板について室温でのYSおよび高温強度と検討した。特に、Mo、Wの単独添加、あるいは複合添加した場合について詳細に検討し、その結果、以下の重要な知見1~4を新規に発見して本発明を完成させた。

【0009】(知見1) : Mo、Wを単独で多量に添加すると成分によっては、再結晶焼鈍後も、MoまたはWのラーベス相が多量に析出している(Fe₂Mタイプの金属間化合物、以下単にラーベス相と称する。)。図1に、Mo、Wをそれぞれ単独添加した場合の室温のYSの変化を示す。Mo、Wラーベス相が析出しない場合、Mo、Wは固溶しており固溶強化(グラフの傾き)は、Moの単独添加では40MPa / 1%、Wの単独添加では20MPa / 1%である。一方、Siが高いと(図中○印および△印)、Moの単独添加、Wの単独添加のどちらの場合でも、MoまたはWラーベス相が多量に析出して、Fe₂Mタイプの析出物に

より、室温では著しく硬質となってしまうことがわかった。なお、Si量の違いによる各々のYSの違いを補正するため、供試鋼と15Cr-0.8Si-Mo系、18Cr-0.1-Si-Mo系、15Cr-0.8Si-W系、17Cr-0.4Si-W系に分類し、各系のMoまたはW添加を行わない鋼種のYSを図1中では一致させ、図1中の各室温での降伏点は、MoまたはWの添加による増分を示した。以下の図2～図4も同様である。

【0010】(知見2)：Moラーベス相が析出すると、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Mo}$ としてFeの一部がCrに置換されているため、耐食性と高温強度に有効な母相の固溶Moおよび固溶Crが低下し、室温、高温での耐食性および高温強度が劣化する。図2にMo、Wを単独添加した場合の高温強度(900℃の0.2%耐力)を示す。Siが0.8質量%と高いと、Moの単独添加、Wの単独添加のどちらの場合でも、ラーベス相が析出するようになり、Mo又はWの添加量を増大しても固溶Mo、Wが飽和するため、高温強度があまり向上しなくなることがわかった。

【0011】(知見3)：固溶Wに対するSiの影響を調べるため、700℃-10時間の時効処理により、Wラーベス相の析出を促進させ、評価した。図3に示すように、低Si化(0.5質量%)した場合には、Wの添加を増大してもラーベス相が析出せず、固溶Wが増えることがわかった。

(知見4)：高温強度(900℃の0.2%耐力)は、Moの単独添加では2%以上で高温強度が飽和するが、Moを2%で一定としてWを複合添加していくと、Moの単独添加より高温強度が高くなることがわかった(図4)。すなわち、高温強度の向上には、MoとWの複合添加が極めて効果的であることを発見した。

【0012】なお、図1、2、4での室温のYSおよび高温強度(900℃の0.2%耐力)の試験方法詳細は、後述する実施例の条件と同じである。従来、ラーベス相析出物の制御方法を考慮していなかったため、添加したMo、W、Crの一部がラーベス相として析出状態となり、添加元素(Cr、Mo、W)の固溶効果が飽和しているのを知らず、さらに多くのCr、Mo、Wを添加していたのが実情であった。

【0013】この結果、Mo、Wラーベス相の析出による効果が加わり、室温で著しく硬質化してしまい、加工性が悪くなっていたことを突き止めた。本発明は、これらの知見を基にして、MoとWの複合添加量により、再結晶焼鈍後のラーベス相の析出を可能な限り抑制し、Mo、Wの添加量を制限して、本来のCr、Mo、Wの効果を十分に引き出すことができる成分系としたことが本願の特徴である。

【0014】以下に、本特許請求項に記載の各成分元素の含有量について、その範囲を限定した理由を説明する。単位は重量%である。

C：0.02%以下

Cは、室温での成形性を劣化させる元素であり、0.02%

超えになると靱性も成形性の劣化も顕著となるため、0.02%以下に限定する。成形性のためには、Cの含有量は低いほど良く、0.008%以下が望ましい。

【0015】Si：2%以下

Siは、この発明にとって最も重要な元素の一つである。添加したMo、W、Crの一部がラーベス相として析出してしまうのを抑制し、本来のCr、Mo、Wの効果を十分に引き出すことができるようにするため、2%以下に限定する。Si含有量は、低い程好ましく、好ましくは1%以下、さらに好ましくは、0.5%以下、特に好ましくは、0.1%以下である。

【0016】Mn：2%以下

Mnは、鋼の脱酸剤として知られているが、過剰な添加は、MnSを形成し、成形性、耐食性を低下させるとともに、Moラーベス相の析出も促進させるため、Mn含有量は2%以下とした。Mn含有量は低い程好ましく、好ましくは、1%以下、さらに好ましくは、0.2%以下である。一方、耐酸化性には、Mnが高い方が好ましい。耐酸化性を重視する時は、Mn1%超えが好ましい。

【0017】P：0.06%以下

Pは、靱性を劣化させる元素であり、0.06%以下とした。P含有量は少ないほど良く、0.04重量%以下であることが望ましい。過剰の低下はコスト高になるため、0.025%超え、0.06%以下が好ましい。

S：0.02%以下

Sは、伸びおよびr値を低下させ、成形性を劣化させるとともに、Cr含有鋼の基本特性である耐食性を劣化させる元素であり、その含有量の上限を0.02%とした。しかしながら、過剰の低下はコスト高になるため、0.002%を超えが好ましい。よって、好ましくは0.002%を超え、0.02%以下とする。

【0018】Al：0.1%以下

Alは、一般に、鋼の脱酸剤として使用するが、0.1%超えになると、加工性の劣化が著しいため、0.1%以下に限定する。脱酸剤として使用しない場合、Alは0.005%未満となるが、悪影響はない。また、Alは溶接時に表面保護スケールを生成し、大気中からC、N、Oの侵入を防ぎ、溶接部の靱性を向上する効果があり、0.02%以上の添加が好ましい。

【0019】Ni：1%以下

Niは靱性の向上に有効である。ただし高価な元素であり、効果も飽和するので1%以下に限定する。

Cr：6%を超え40%以下

Crは、本発明で重要な元素である。6%超えの添加で、耐酸化性、耐食性に顕著な効果がある。一方、添加量が多すぎると、Mo、Wが添加されているCr含有鋼の場合、Moの析出を促進させて、Moの耐食性への効果を減じてしまう。よって、40%以下に限定する。耐酸化性、耐食性の必要程度に応じて増減できる。

【0020】N：0.02%以下

Nは、鋼の靱性および成形性を劣化させる元素である。0.02%超えになると靱性および成形性の劣化が顕著となるので、0.02%以下に限定する。Nの含有量は少ないほど良く、0.01%以下であることが望ましい。(Ti、V、Zr)のうちから選ばれる1種または2種以上を、Ti:1%以下、V:1%以下、Zr:0.5%以下含有し、そのうえ、 $5 \times ([C] + [N]) \leq [Ti] + [V] + [Zr]$ ≤ 1 とする理由は以下のとおりである。

【0021】 $[Ti] + [V] + [Zr]$ は、成形性の向上、溶接部の粒界腐食性向上のため、 $5 \times ([C] + [N])$ 以上添加し、かつ粗大なM(C、N)型析出物(MはTi、V及び/又はZr)の析出による表面性状の劣化を防止するため1%以下とする。 $[Ti] + [V] + [Zr]$ は、好ましくは、 $10 \times ([C] + [N])$ を超えて0.4%以下である。

【0022】しかしながら、Tiが1%超えの過剰の添加は、粗大なTi(C、N)を析出し、表面性状を劣化させるため、1%以下に制限する必要がある。またVは、1%超えの過剰の添加は、粗大なV(C、N)を析出し、表面性状を劣化させるため、1%以下に制限する。Zrも0.5%超えの過剰な添加は、粗大なZr(C、N)を析出し、表面性状を劣化させるため、0.5%以下に制限する。以上の(Ti、V、Zr)のうちから選ばれる1種または2種以上を添加する。MoおよびW

Mo:1.0%超え3%以下

Moは、本発明のCr含有鋼にとって最も重要な元素である。本元素は、固溶により耐食性、高温強度の向上に寄与するため、1.0%以上添加する。一方、3%超えの添加は、伸びを著しく低下させるため、3%以下に限定する。

【0023】W:1.0%超え5%以下

Wは、本発明のCr含有鋼にとって最も重要な元素である。本元素は、固溶により耐食性、高温強度の向上に寄与するため、1.0%以上添加する。一方、5%超えの添加は、伸びを著しく低下させるため、5%以下に限定する。

$[Mo] + [W]$:3.0%超え8%以下

WとMoの複合添加によって、特に3.0%を超えたWとMoの複合添加は、各々の単独添加よりも著しく高温強度を向上させる。よって、3.0%以上添加する。一方、8%超えの複合添加は、伸びを著しく低下させるため、8%以下に限定する。WとMoの複合添加量は、好ましくは4%超え6%以下。さらに好ましくは、4%超え5%以下である。

【0024】B:0.0001%以上0.01%以下

Bは、重要な元素である。本発明のCr含有鋼は、 $[Mo] + [W] > 3.0\%$ であるため、靱性が低い。それを改善するために、必要な元素である。靱性改善効果には、0.0001%以上含有させる。0.01%を超えると多量のBNの生成により成形性が劣化するので、0.01%以下に限定す

る。B含有量は好ましくは、0.0005%以上0.005%以下とする。

【0025】以下の元素は任意である。Cu、耐食性向上に有効であるため、添加してもよい。しかしながら、Cuは、1%を超えると ϵ -Cuの析出により脆化するため、1.0%以下に限定する。

Ca:0.01%以下

Caでは、鑄造時の介在物によるノズル詰まりを防止する効果があり、必要に応じて添加する。0.01%を超えて添加しても効果が飽和するばかりでなく、Caを含む介在物が孔食の起点となり、耐食性を劣化させるため、0.01%を上限とする。好ましくは、0.0001%以上0.003%以下である。

【0026】Co:靱性改善に有効であり、添加してもよい。この効果は0.01%から顕著で0.5%で飽和する。よって0.01%以上0.5%以下とする。

【0027】

【実施例】表1に示す成分組成からなる鋼を溶製し、スラブとしたのち、このスラブを1150℃に加熱後、熱間圧延により4mm厚の熱延板とした。さらに、焼鈍、酸洗、冷間圧延、仕上げ焼鈍、酸洗を順次行い、1.5mm厚の冷延焼鈍板とした。かくして得られた冷延焼鈍板について、以下に示す方法により室温での軟質性および高温強度を評価した。

1. 室温での軟質性

上記の冷延焼鈍板から引張り試験片長さ方向が、圧延方向(L方向)と平行であるL方向引張り試験片素材、圧延方向に対し45度をなすD方向引張り試験片素材および圧延方向に対し90度をなすC方向引張り試験片素材をそれぞれ採取し、機械加工により13号B引張り試験片(JIS Z 2201)とした。なお、引張り試験片厚み方向は冷延焼鈍板の板厚h方向と一致させ、かつ引張り試験片厚さは冷延焼鈍板の板厚h(1.5mm厚)寸法のままとした。

【0028】このL、CおよびD方向引張り試験片について、JIS Z 2241に準拠して室温で引張り速度10mm/minでの引張り試験を行い、YS(降伏強度)を測定し、下式で示す平均YS ≤ 380 MPaを満たす場合、室温で軟質(表1中○印)とし、その条件を満たさない場合、室温で硬質(表1中×印)と評価した。

$$\text{平均YS} = (YS_{(L)} + 2YS_{(D)} + YS_{(C)}) / 4$$

2. 高温強度

上述したL方向引張り試験片についてのみ、JIS G 0567に準拠して900℃で0.3%/minの歪み速度で0.2%耐力を測定し、高温強度を評価した。23MPa以上を高温強度に優れる(表1中○印)とし、23MPa未満を高温強度が劣る(表1中×印)とした。

3. その他

靱性は、板厚hが1.5mm厚の冷延焼鈍板から、シャルピー衝撃試験片長さ方向が圧延方向に対し90度をなすC方向シャルピー衝撃試験片素材を採取し、JIS Z2202に準

扱し、シャルピー衝撃試験片の長さが55mm、高さが10mmでかつ幅Wが1.5 mmである2mmVノッチシャルピー衝撃試験片とした。なお、シャルピー衝撃試験片の幅W寸法は冷延焼鈍板の板厚h (1.5mm 厚) のままとした。

【0029】このようなシャルピー衝撃試験片を用い、JIS Z 2242に準拠し、-30℃でシャルピー衝撃試験を行い、吸収エネルギーが50J/cm² 以上の場合を○、それ未満の場合を×とした。室温での軟質性、高温強度および靱性を表1に示した。

【0030】

【表1】

No	成分 (mass%, *massppm)														特性		その他	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Al	N	Mo	W	Co	Fe	W	2σ	SUM _{2σ}	SUM _{3σ}	室温での靱性
	0.004	0.08	0.06	0.006	0.003	15.8	0.25	0.028	0.005	2.1	2.7	4.8	5	0.25	-	0.25	0.04	○
1	0.004	0.08	0.06	0.006	0.003	15.8	0.25	0.028	0.005	2.1	2.7	4.8	5	0.25	-	0.25	0.04	○
2	0.002	0.45	0.06	0.027	0.003	16.2	0.08	0.011	0.002	1.8	2.8	4.6	3	0.15	0.02	0.17	0.02	○
3	0.005	0.15	0.06	0.023	0.003	11.6	0.23	0.011	0.003	2.1	3.6	5.6	8	0.21	0.13	0.44	0.07	○
4	0.003	0.28	1.15	0.022	0.003	8.9	0.16	0.025	0.005	2.5	2.5	5	15	0.15	-	0.80	0.04	○
5	0.005	0.48	1.15	0.013	0.004	11.5	0.12	0.002	0.005	1.8	1.5	3.3	22	-	0.15	0.35	0.06	○
6	0.005	0.48	0.12	0.013	0.004	17.5	0.12	0.002	0.007	1.6	1.6	3.4	23	0.22	0.15	0.37	0.06	○
A	0.005	0.44	0.08	0.026	0.003	16.5	0.22	0.022	0.006	4.5	0.01	4.51	4	0.22	0.12	0.84	0.05	×
B	0.003	0.45	0.05	0.026	0.003	15.4	0.44	0.011	0.002	5.51	4.2	4.21	3	0.13	0.08	0.24	0.05	×
C	0.006	0.45	0.11	0.026	0.003	15.2	0.35	0.011	0.008	3.3	0.05	4.15	5	0.21	-	0.23	0.07	×
D	0.005	0.35	0.35	0.023	0.003	19.5	0.12	0.012	0.005	1.9	0.01	1.91	5	0.25	-	0.25	0.05	○

---:室温での降伏点とMoまたはW含有量の関係を示すグラフである。
 (C) 室温での軟質性、0.2%耐力(400℃)で評価、数値はなし

【0031】発明鋼(No. 1-6)は、いずれも高温強度に優れ、かつ室温で軟質である。そのうえ、発明鋼(No. 1-6)は、靱性も良好である。比較鋼A、Bは、Mo、Wの単独添加であり、Mo、Wの各含有量が本発明の範囲を外れ、また比較鋼Cは、Wの含有量とBの含有量が本発明の範囲を外れ、ラーベス相が多量に析出するため、高温強度もあまり向上せず、室温で硬質である。なお、比較鋼A、BおよびCは、靱性も悪い。比較鋼Dは、Wの含有量と[Mo]+[W]が本発明の範囲を外れ、高温強度が不十分である。

【0032】

【発明の効果】以上のごとく本発明によれば、固溶Mo、Wの効果を最大限に引き出すことが可能となり、最低限のMo、W添加量で高耐食性を有し、高温強度に優れ、室温で軟質な鋼とすることができる。その結果、高い高温強度が要求される用途部材に適用することができ、そのような部材に室温で成形する際、軟質であるため、金型の消耗が抑制できる。

【0033】特に、自動車排気部材、例えば、マフラー、コンバーターケース、エキゾーストマニフォールド、排気管等に好適に使用できる。また、燃料電池のセパレーター、あるいは燃料電池周辺の改質機も高い耐食性、高い高温強度、室温での軟質さが重要であり本用途に最適である。また、火力発電システムの排気経路部材にも自動車エンジン排気部材同様な特性が要求されるため、適用可能である。さらに、モールド材、および厨房品あるいは燃料系(即ちガソリンタンクやフィルターパイプ)部材等にも好適に使用できる。

【0034】また、これらに限らず、高耐食性、高い高温強度、室温での軟質さの要求される用途に幅広く活用でき、その工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

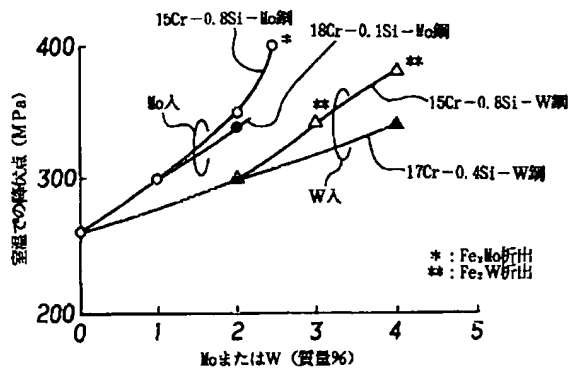
【図1】室温での降伏点とMoまたはW含有量の関係を示すグラフである。

【図2】900℃での0.2%耐力とMoまたはW含有量の関係を示すグラフである。

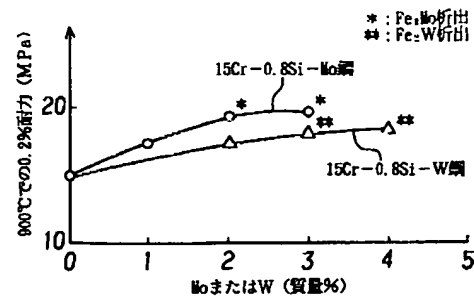
【図3】時効処理後の固溶W量とMoまたはW含有量の関係を示すグラフである。

【図4】900℃での0.2%耐力に対するMoとWの複合添加効果を示すグラフである。

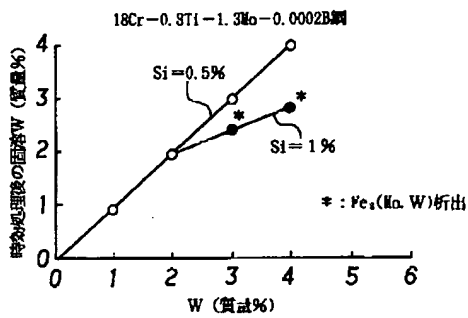
【図1】



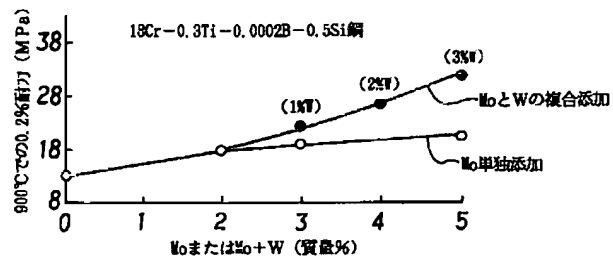
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 古君 修
千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内